

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 710 516 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
08.05.1996 Patentblatt 1996/19

(51) Int. Cl.⁶: **B22F 3/00, B22F 3/12**

(21) Anmeldenummer: 95115703.1

(22) Anmeldetag: 05.10.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(30) Priorität: 07.10.1994 DE 4435904

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
D-67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• Wohlfromm, Hans, Dr.
D-67059 Ludwigshafen (DE)
• Weinand, Dieter, Dr.
D-67434 Neustadt (DE)

• Blömacher, Martin
D-67149 Meckenheim (DE)
• Schwarz, Manfred
D-67069 Ludwigshafen (DE)
• Langer, Eva-Maria
D-69502 Hemsbach (DE)

(74) Vertreter: Geissler, Bernhard, Dr. jur., Dipl.-Phys.
et al
Patent- und Rechtsanwälte
Bardehle . Pagenberg . Dost . Altenburg .
Frohwitter . Geissler & Partner
Postfach 86 06 20
81633 München (DE)

(54) **Verfahren und Spritzgussmasse für die Herstellung metallischer Formkörper**

(57) Metallische Formkörper werden aus einer Spritzgußmasse, die mindestens ein Carbonylmetallpulver und mindestens ein Elementpulver von Metallen aus der Gruppe Cr, Mn, V, Si, Ti oder von anderen mindestens ebenso oxidationsempfindlichen Metallen enthält, geformt, entbindert und gesintert. Statt eines Elementpulvers kann auch ein die entsprechenden Metalle enthaltendes Legierungspulver verwendet werden.

EP 0 710 516 A2

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung metallischer Formkörper und auf eine Spritzgußmasse, die nur die Herstellung solcher Formkörper verwendet werden kann. Insbesondere sollen metallische Formkörper hergestellt werden, die oxidationsempfindliche Metalle enthalten.

Metallische Formkörper können durch Formen, Entbindern und Sintern eines Compounds hergestellt werden. Beim Pulverspritzgießen wird eine Spritzgußmasse in eine metallische Form gespritzt und nach der Formung entbindert und gesintert. Dabei muß die Spritzgußmasse bestimmten Anforderungen an Morphologie und Partikelgröße genügen. Teilchen mit kugelige Geometrie zeigen gute Fließigenschaften und sind daher im Spritzgußverfahren besonders gut zu verarbeiten. Feinteilige Pulver sind sinteraktiv und führen zu einer besonders homogenen Legierung mit guten mechanischen Eigenschaften.

Carbonylmetailpulver, also Pulver, die nach dem Carbonylverfahren durch Zersetzung des entsprechenden Metallcarbonyls hergestellt werden, eignen sich aufgrund ihrer Feinteiligkeit und ihrer kugeligen Teilchenform gut für die Herstellung metallischer Formkörper im Spritzgußverfahren. Nachteilig ist, daß Carbonylpulver nur von wenigen Metallen erhältlich sind. Geeignet sind auch sogenannte "verdüστε Pulver", die durch Verdüsung einer Metallschmelze in einem Gas- oder Wasserstrahl hergestellt werden. Die Verdüsung ist allerdings bei hochschmelzenden oder reaktiven Metallen oder bei Legierungen, die sich beim Schmelzen entmischen, nicht möglich. Gasverdüστε Pulver sind gut fließfähig, da sie kugelige Teilchenstruktur aufweisen; verdüστε fertiglegierte Pulver sind aber grobkörnig und daher wenig sinteraktiv.

Zhang und German (The International Journal of Powder Metallurgy, Vol. 27, No. 3, 1991, Seiten 249 bis 254) beschreiben die Verwendung einer Spritzgußmasse, die elementares Nickelpulver auf der Basis einer Mischung von Carbonyleisen und Carbonylnickelpulvern verwendet. Die US-Patentschrift 5,055,128 offenbart die Verwendung eines Cobalt-elementpulsers für die Herstellung von Weichmagnetlegierungen. In beiden Fällen wurden jedoch Pulver von wenig oxidationsempfindlichen Elementen verwendet.

Es besteht die allgemeine Meinung, daß homogene Legierungen mit hohen Gewichtsanteilen an oxidationsempfindlichen Metallen nur mit fertiglegierten Pulvern hergestellt werden können. Andernfalls würden die sich bildenden Oxidhäute die feine Verteilung der elementar zugegebenen Metallphase verhindern. Beeinträchtigte Eigenschaften wären die Folge.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, ein einfaches Verfahren und eine einfach zu erzeugende Spritzgußmasse für die Herstellung metallischer Formkörper bereitzustellen, die oxidationsempfindliche Metalle enthalten. Insbesondere sollen hochlegierte Stähle hergestellt werden, die oxidationsempfindliche Metalle enthalten.

Diese Aufgabe wird durch das in den Ansprüchen beschriebene Verfahren gelöst. Dabei wird eine Spritzgußmasse, die mindestens ein Carbonylmetailpulver und mindestens ein Elementpulver von Metallen aus der Gruppe Cr, Mn, V, Si, Ti oder von anderen mindestens ebenso oxidationsempfindlichen Metallen enthält, geformt, entbindert und gesintert. Die Aufgabe wird auch durch ein Verfahren gelöst, bei dem eine Spritzgußmasse, die mindestens ein Carbonylmetailpulver und mindestens ein Legierungspulver enthält, geformt, entbindert und gesintert wird. Dabei enthält das Legierungspulver mindestens ein Metall der Gruppe Cr, Mn, V, Si, Ti oder/und mindestens ein anderes Metall, das mindestens ebenso oxidationsempfindlich ist. Die Verwendung der preisgünstigen Carbonylmetailpulver führt dabei zu einem deutlichen Preisvorteil bei den Herstellungskosten. Das beanspruchte Verfahren erlaubt zudem auch die Herstellung von Legierungen, von denen wegen ihres hohen Schmelzpunktes oder wegen in der Schmelze auftretender Entmischungseffekte keine fertiglegierten Pulver hergestellt werden können.

Vorzugsweise haben die Carbonylmetailpulver einen Gewichtsanteil an der Spritzgußmasse von mindestens 30%. Weiter bevorzugt ist die Verwendung von Carbonylmetailpulvern, die aus Metallen der Eisengruppe hergestellt sind. Bevorzugt ist die Verwendung von Carbonyleisenpulver als Carbonylmetailpulver. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis der mittleren Teilchendurchmesser der Carbonylmetailpulver zu den Element- und Legierungspulvern höchstens 1 : 2. Die Legierungsmetalle haben vorzugsweise einen Gewichtsanteil an dem metallischen Formkörper von mindestens 5%. Legierungsmetalle sind dabei diejenigen Metalle, die mittels Element- oder Legierungspulver beigemischt wurden. Bevorzugt ist ein Sintervorgang im Vakuum oder in reduzierender Schutzgasatmosphäre, insbesondere in Wasserstoff, Wasserstoff/Argon oder Wasserstoff/Stickstoff, oder in inerte Schutzgasatmosphäre, insbesondere in Stickstoff oder Argon.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird auch durch eine Spritzgußmasse, wie sie in den Ansprüchen beschrieben ist, gelöst. Sie enthält mindestens ein Carbonylmetailpulver und mindestens ein Elementpulver von Metallen aus der Gruppe Cr, Mn, V, Si, Ti oder von anderen mindestens ebenso oxidationsempfindlichen Metallen. Statt eines Elementpulsers kann die Masse auch ein Legierungspulver enthalten, das mindestens ein Metall der Gruppe Cr, Mn, V, Si, Ti oder/und mindestens ein Metall enthält, das ebenso oxidationsempfindlich ist.

Vorzugsweise weist die Spritzgußmasse einen Anteil an Carbonylmetailpulvern von mindestens 30 Gew.-% auf. Bevorzugt enthält die Spritzgußmasse Carbonylmetailpulver von Metallen der Eisengruppe, weiter bevorzugt Carbonyleisenpulver. Das Verhältnis der mittleren Teilchendurchmesser der Carbonylmetailpulver zu den Element- und Legierungspulvern beträgt vorzugsweise höchstens 1 : 2.

EP 0 710 516 A2

Weiter wird ein gesinterter metallischer Formkörper bereitgestellt, der durch Formung, Entbinderung und Sinterung einer Spritzgußmasse nach einem der auf die Spritzgußmasse bezogenen Ansprüche, vorzugsweise mit einem Verfahren nach einem der Verfahrensansprüche, hergestellt ist. Vorzugsweise beträgt der Anteil von Legierungsmetallen mindestens 5 Gew.-%.

Die derart hergestellten Formkörper weisen geringere Oberflächenrauigkeit und einen größeren Oberflächenglanz auf, wodurch der Aufwand für mechanische Nachbearbeitungen deutlich sinkt.

Beispiel 1

Zur Herstellung von Formkörpern aus rostfreiem Stahl vom Typ AISI 316L wurde ein Granulat hergestellt, indem eine Pulvermischung in einem beheizbaren Laborknetter mit Bindermaterialien durchmischt und geknetet wurde.

Die Pulvermischung bestand aus 6900 g Carbonyleisenpulver mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,7 Gew.-% und einer mittleren Partikelgröße von 4 µm und 3100 g einer gasverdünsten Vorlegierung von 55 Gew.-% Cr, 38 Gew.-% Ni und 7 Gew.-% Mo, wobei die mittlere Partikelgröße in der Vorlegierung unter 25 µm lag. Als Bindermaterialien wurden 952 g Polyoximethylen und 104 g Polyethylen verwendet.

Das erhaltene Granulat wurde mit einer Schnecken-spritzgießmaschine zu Zugprüfstäben mit 85,5 mm Länge und 4 mm Durchmesser verarbeitet (gemäß MPFI Standard 50, 1992).

Zum Vergleich wurde ein Granulat aus 8886 g eines fertiglegierten Pulvers der Legierung AISI 316L mit einer mittleren Partikelgröße < 25 µm, 1003 g Polyoximethylen und 116 g Polyethylen in der beschriebenen Weise hergestellt und zu Spritzlingen verarbeitet.

Zur besseren Vergleichbarkeit wiesen beide Granulate damit einen Anteil der Metallpulver an der gesamten Granulatmasse von 62 Vol% auf.

Alle Spritzlinge wurden bei 110°C in einem Stickstoffstrom von 500 l/h, welchem 20 ml/h konzentrierte HNO₃ zudosiert wurde, katalytisch entbindert. Anschließend wurden die Proben in einem elektrisch beheizten Ofen in trockenem Wasserstoff mit einer Restfeuchte entsprechend einem Taupunkt von -45°C gesintert. Dazu wurden sie mit einer Heizrate von 5K/min auf 1360°C gebracht und 1 h auf dieser Temperatur gehalten.

Die Dichte der gesinterten Proben, bestimmt nach der Auftriebsmethode in Wasser, betrug in beiden Fällen mehr als 7,7 g/cm³. Die lichtmikroskopische Untersuchung der Querschliffe ergab in beiden Fällen ein gleichmäßiges austenitisches Gefüge mit einer geringen Restporosität in Form kleiner, geschlossener Poren.

Tab. 1 zeigt die mechanischen Eigenschaften der nach verschiedenen Verfahrensorten hergestellten Spritzgußteile, sowie deren Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffgehalt nach dem Sintern.

Tabelle 1

Eigenschaften spritzgegossener, gesinteter Legierungen vom Typ 316L (nach MPFI Standard 50, 1992 und ASTM E8)						
	% C	% N	% O	Streckgrenze R _{p0,2} (MPa)	Zugfestigkeit R _m (MPa)	Bruchdehnung A ₆ (%)
aus Carbonyleisen + CrNiMo-Vorlegierung	0,001	0,0007	0,007	150-180	450-500	45-57
aus fertiglegiertem 316L-Pulver	0,05	0,0006	0,001	170-190	480-530	48-69

Aus der Gegenüberstellung ergibt sich, daß nach beiden Verfahren Spritzgußteile mit vergleichbaren mechanischen Eigenschaften erzielt werden. Die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffanteile liegen in beiden Fällen unterhalb der für gute Korrosionsbeständigkeit geforderten Höchstwerte. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Spritzgußteile zeigten jedoch eine deutlich bessere Oberflächengüte.

Fig. 1 zeigt einen Vergleich des Schwindungsverhaltens der nach den verschiedenen Verfahren hergestellten Legierungen. Dazu wurden die entbünderten Spritzgußgrünlinge in einem Dilatometer gesintert.

Die relative Längenänderung der zylinderförmigen Spritzgußgrünlinge ist über der Sinterdauer aufgetragen. Die jeweils zugehörige Sintertemperatur ergibt sich aus der Temperaturkurve T(°C) in Zusammenhang mit der Temperaturachse.

Wegen des gleichen Volumenfüllgrades der für die unterschiedlichen Verfahren verwendeten Granulate, kann aus der Längenänderung direkt auf die Verdichtung der Spritzgußteile geschlossen werden. Aus Fig. 1 ist deshalb ersichtlich, daß die nach den beiden verschiedenen Verfahren hergestellten Spritzgußteile nach dem Sintern etwa die gleiche Enddichte erreichen. Bei den nach dem beanspruchten Verfahren hergestellten Proben setzt die Schwindung bereits bei

EP 0 710 516 A2

600°C ein. Dadurch erhalten die Spritzgußgrünlinge bereits ab dieser Temperatur eine erhöhte Festigkeit. Die Vergleichsproben zeigten dagegen erst bei 1150°C erkennbare Schwindung.

Daher können auch kompliziert geformte dünnwandige Spritzlinge ohne Unterstützung gesintert werden, ohne daß es zum Verzug des Sinterkörpers kommt. Auch wird die Anfälligkeit der Spritzlinge gegen mechanische Erschütterungen, wie sie bei kontinuierlichen Sinteröfen auftreten können, herabgesetzt.

Überraschend wurde auch gefunden, daß die Abbildgenauigkeit der hergestellten Formkörper deutlich besser ist als bei der Verwendung von verdüsten Pulvern. Besonders bedeutend ist dieser Vorteil bei Formen mit langen Fließwegen und dünnen Kanälen, also einem hohen Fließweg/Wandickenverhältnis.

Beispiel 2

Entbinderte Zugstäbe wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt. Im Gegensatz zu Beispiel 1 wurde der Sinterzyklus aber bei 600°C bzw. 1000°C unterbrochen. An den so erhaltenen zylindrischen Proben wurde die Biegefestigkeit in einem 3-Punktbiegeversuch mit 30 mm Auflage bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Biegefestigkeit spritzgegossener Proben nach einem abgebrochenen Sinterzyklus		
maximale Sintertemperatur	600°C	1000°C
aus Carbonyleisen + CrNiMo-Vorlegierung	23 ± 1 MPa	116 ± 26 MPa
aus fertiglegiertem 316L-Pulver	< 1,5 MPa	18 ± 3 MPa

Man erkennt, daß die Biegefestigkeit der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aus einem Carbonyleisenpulver und einer CrNiMo-Vorlegierung hergestellten Legierung deutlich höher liegt als bei den im Vergleichsverfahren aus einem fertiglegierten Pulver gesinterten Legierung. Diese Eigenschaft ist besonders vorteilhaft für die industrielle Fertigung, da die Spritzgußteile weniger empfindlich gegen mechanische Erschütterungen sind. Dadurch wird auch die Lagerung großer, kompliziert geformter Spritzgußteile einfacher.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung metallischer Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß eine Spritzgußmasse, die mindestens ein Carbonylmetallpulver und mindestens ein Elementpulver von Metallen aus der Gruppe Cr, Mn, V, Si, Ti oder von anderen mindestens ebenso oxidationsempfindlichen Metallen enthält, geformt, entbindert und gesintert wird.
- Verfahren zur Herstellung metallischer Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß eine Spritzgußmasse, die mindestens ein Carbonylmetallpulver und mindestens ein Legierungspulver enthält, geformt, entbindert und gesintert wird, wobei das Legierungspulver mindestens ein Metall der Gruppe Cr, Mn, V, Si, Ti oder/und mindestens ein anderes Metall enthält, das mindestens ebenso oxidationsempfindlich ist.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Verfahrensansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonylmetallpulver einen Anteil an der Spritzgußmasse von mindestens 30 Gew.-% haben.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Verfahrensansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Carbonylmetallpulver von Metallen der Eisengruppe, insbesondere Eisen, verwendet werden.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Verfahrensansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der mittleren Teilchendurchmesser der Carbonylmetallpulver zu den Element- und Legierungspulvern höchstens 1:2 beträgt.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Verfahrensansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierungsmetalle einen Anteil an dem metallischen Formkörper von mindestens 5 Gew.-% haben.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Verfahrensansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Sintern im Vakuum oder in reduzierender Schutzgasatmosphäre, insbesondere in Wasserstoff, Wasserstoff/Argon oder Wasserstoff/Stickstoff, oder in inerter Schutzgasatmosphäre, insbesondere in Stickstoff oder Argon, erfolgt.

EP 0 710 516 A2

8. Spritzgußmasse für die Herstellung metallischer Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Carbonylmetailpulver und mindestens ein Elementpulver von Metallen aus der Gruppe Cr, Mn, V, Si, Ti oder von anderen mindestens ebenso oxidationsempfindlichen Metallen enthält.
- 5 9. Spritzgußmasse für die Herstellung metallischer Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Carbonylmetailpulver und mindestens ein Legierungspulver enthält, wobei das Legierungspulver mindestens ein Metall der Gruppe Cr, Mn, V, Si, Ti oder/und mindestens ein Metall enthält, das mindestens ebenso oxidationsempfindlich ist.
- 10 10. Spritzgußmasse nach einem der vorhergehenden, auf die Spritzgußmasse bezogenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Carbonylmetailpulver von Metallen der Eisengruppe, insbesondere Eisen, enthält.
- 15 11. Spritzgußmasse nach einem der vorhergehenden, auf die Spritzgußmasse bezogenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der mittleren Teilchendurchmesser der Carbonylmetailpulver zu den Element- und Legierungspulvern höchstens 1:2 beträgt.
- 20 12. Spritzgußmasse nach einem der vorhergehenden, auf die Spritzgußmasse bezogenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie Carbonylmetailpulver zu einem Anteil von mindestens 30 Gew.-% enthält.
13. Gesinterter metallischer Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß er durch Formung, Entbinderung und Sinterung einer Spritzgußmasse nach einem der auf die Spritzgußmasse bezogenen Ansprüche, vorzugsweise mit einem Verfahren nach einem der Verfahrensansprüche hergestellt ist.
- 25 14. Gesinterter metallischer Formkörper nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil von Legierungsmetallen mindestens 5 Gew.-% beträgt.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

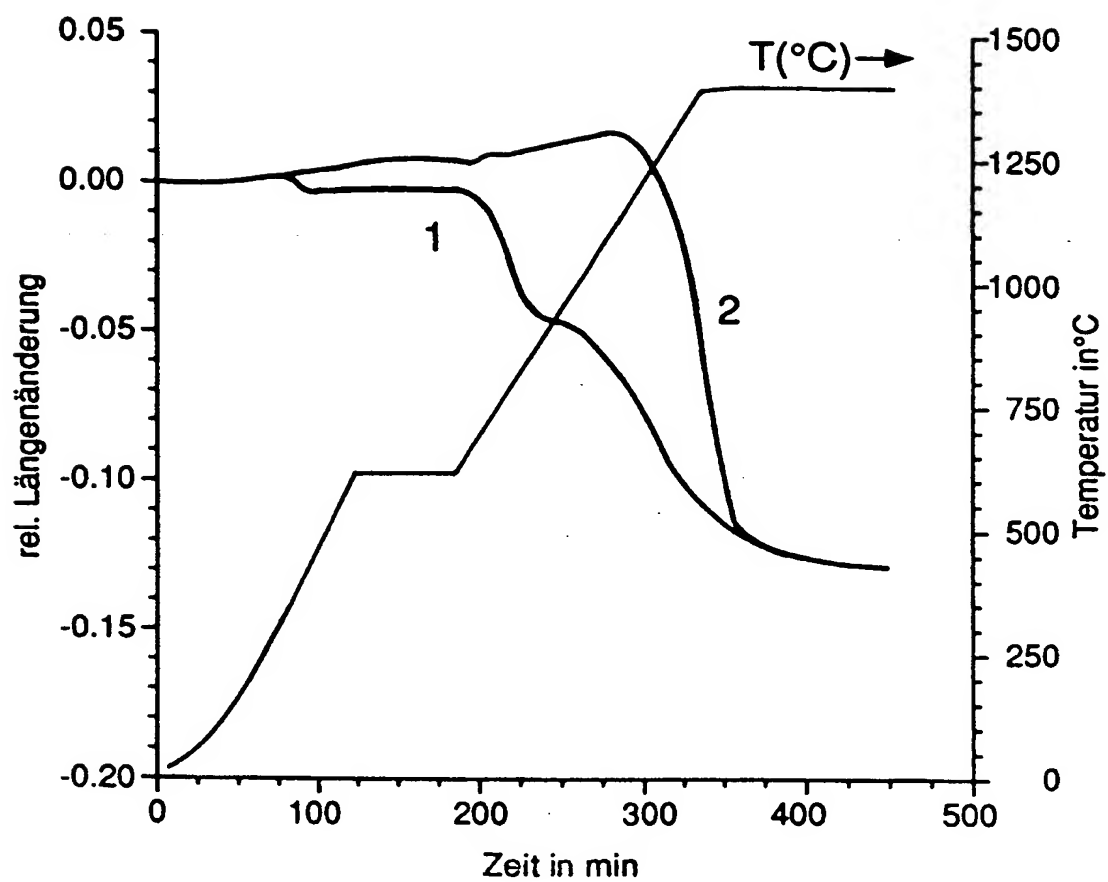


FIG.1